

8

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-072422

(43)Date of publication of application : 07.03.2000

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

C02F 1/46

(21)Application number : 10-280431

(71)Applicant : DAIKEN KAGAKU KOGYO KK

(22)Date of filing : 25.08.1998

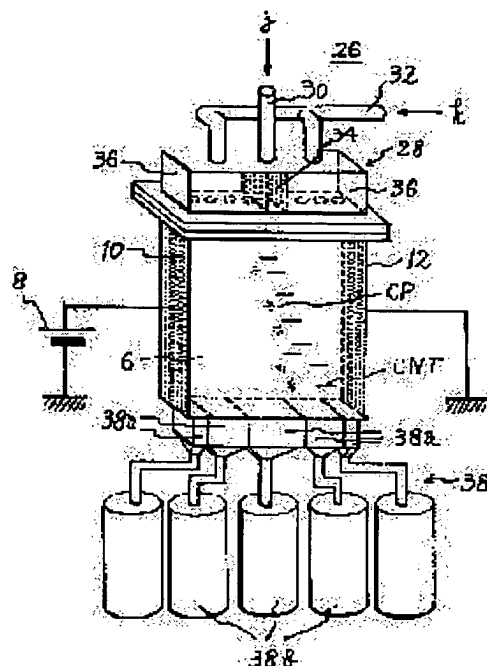
(72)Inventor : NAKAYAMA YOSHIKAZU  
HARADA AKIO

## (54) METHOD FOR REFINING CARBON NANO TUBE AND APPARATUS THEREFOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method efficiently sorting and recovering carbon nano tubes(CNTs) from a carbon material mixture obtd. by an arc discharge method, etc., and an apparatus therefor.

SOLUTION: A DC electrophoresis refining apparatus 26 consists of a main body vessel 6 which is filled with a migration liquid and induces electrophoresis, electrodes which are arranged on the opposite surfaces of this vessel 6, a DC power source 8 which impresses DC to one of these electrodes to an anode 10 and the other to a cathode 12, a dispersion migration liquid supplying means 30 which supplies the dispersion migration liquid dispersed with the carbon material mixture into the main body vessel 6 and fluidizes the dispersion migration liquid in one direction between the electrodes and a recovering means 38 which is disposed in the position where the carbon nano tubes gather in the outlet side of the dispersion migration liquid. The apparatus is so constituted that the carbon material mixture contg. the carbon nano tubes(CNTs) are separated and coordinated by every kind in the inter-electrode direction by the electrophoresis and that the carbon nano tubes are sorted and recovered by the recovering means.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3518586

[Date of registration] 06.02.2004

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-72422

(P2000-72422A)

(43) 公開日 平成12年3月7日(2000.3.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 D 0 6 1
C 0 2 F 1/46		C 0 2 F 1/46	Z 4 G 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数 6 書面 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-280431

(22) 出願日 平成10年8月25日(1998.8.25)

(71) 出願人 591040292

大研化学工業株式会社

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

(72) 発明者 中山 喜萬

大阪府堺市学園町1-1 大阪府立大学内

(72) 発明者 原田 昭雄

大阪府大阪市城東区放出西2丁目7番19号

大研化学工業株式会社内

(74) 代理人 100084342

弁理士 三木 久巳

Fターム(参考) 4D061 DA10 DB18 EA10 EB04 EB09

EB14

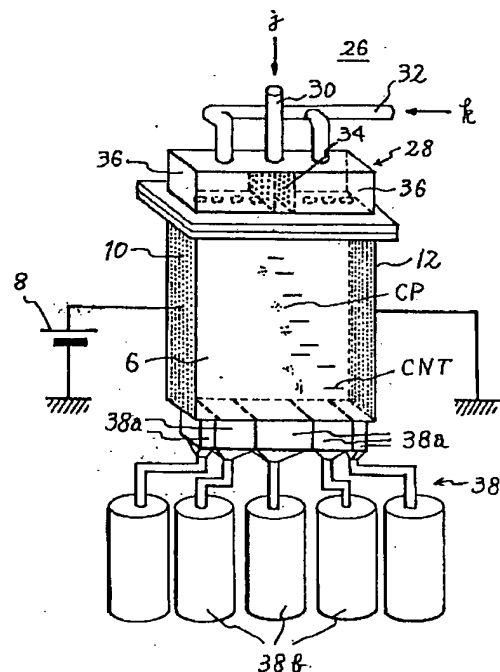
4G046 CC09

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブ精製方法およびその装置

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 アーク放電法等によって得られるカーボン物質混合物からカーボンナノチューブ (CNT) を効率的に選別回収する方法および装置を確立する。

【解決手段】 直流電気泳動精製装置 26 は、泳動液を充填した電気泳動を生起させる本体容器 6 と、この容器 6 の対向する面に配置された電極と、この電極の一方を陽極 10 に他方を陰極 12 に印加する直流電源 8 と、また本体容器 6 内にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液を供給して電極間において分散泳動液を一方向に流動させる分散泳動液供給手段 30 と、分散泳動液の出口側でカーボンナノチューブが集中する位置に設けられた回収手段 38 とからなり、カーボンナノチューブ (CNT) を含むカーボン物質混合物を電気泳動により電極間方向に種類毎に分離配位させて、カーボンナノチューブを回収手段により選別回収するように構成されている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 カーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物を泳動液中に分散させて分散泳動液を形成する第1工程と、この分散泳動液を供給して電圧を印加した電極間に分散泳動液を流動させる第2工程と、この流動中にカーボン物質を電極間方向に電気泳動させてカーボンナノチューブを他のカーボン物質と電気的に分離配位させる第3工程と、カーボンナノチューブが集中する位置からカーボンナノチューブを選別回収する第4工程から構成されることを特徴とするカーボンナノチューブ精製方法。

【請求項2】 前記電極間に直流電圧を印可し、カーボンナノチューブと他のカーボン物質との電気泳動移動度の違いを利用してカーボン物質を種類毎に分離配位させる請求項1記載の精製方法。

【請求項3】 前記電極間に不均一電場を形成するように電極を配置し、両電極間に交流電圧または直流電圧を印加してカーボン物質を種類毎に分離配位させる請求項1記載の精製方法。

【請求項4】 前記分散泳動液を供給するときに、カーボン物質混合物を加えていない純粋泳動液を同時に供給する請求項1ないし3記載の精製方法。

【請求項5】 泳動液を充填した電気泳動を生起させる本体容器と、この本体容器の対向する面に配置された電極と、この電極の一方を陽極に他方を陰極に印加する直流電源と、また本体容器内にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液を供給しながら電極間において分散泳動液を一方に流動させる分散泳動液供給手段と、分散泳動液の出口側でカーボンナノチューブが集中する位置に設けられた回収手段とからなり、カーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物を電気泳動により電極間方向に種類毎に分離配位させて、カーボンナノチューブを回収手段により選別回収することを特徴とするカーボンナノチューブ精製装置。

【請求項6】 泳動液を充填した電気泳動を生起させる筒状本体容器と、この筒状本体容器の中心軸位置に設けられた中心軸電極と、この中心軸電極を取り囲むように配置された筒状電極と、この中心軸電極と筒状電極に交流電圧または直流電圧を印加する電源と、筒状本体容器内にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液を供給して電極間において分散泳動液を軸方向に流動させる分散泳動液供給手段と、分散泳動液の出口側でカーボンナノチューブが集中する位置に設けられた回収手段とからなり、カーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物を電気泳動により電極間方向に種類毎に分離配位させて、カーボンナノチューブを回収手段により選別回収することを特徴とするカーボンナノチューブ精製装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はカーボンナノチュー

ブの精製方法に関し、更に詳細には、アーク放電等によって得られるカーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物からカーボンナノチューブを電気泳動により選択的に選別回収するカーボンナノチューブ精製方法およびその装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 カーボンの安定な同素体としてダイヤモンド、グラファイトおよび非晶質カーボンが知られており、それらの構造もX線回折分析等によりほとんど決定された状態にあった。ところが、1985年にグラファイトを高エネルギーレーザーで照射して得られた蒸気冷却物の中に、炭素原子がサッカーボール状に配列したフラーレンが発見され、C<sub>60</sub> で表記されることになった。更に、1991年には直流アーク放電によって生成される陰極堆積物の中に、炭素原子が筒状に配列したカーボンナノチューブが発見されるに至った。

【0003】 図11は直流アーク放電法の構成図であり、チャンバ52の中央に直径の異なる2本の炭素棒54、56を水平に対向配置している。直流電源58により直径が6.5mmの炭素棒54を陽極にし、直径が1.1mmの炭素棒56を陰極にする。チャンバ52には矢印a方向にヘリウムガスを流入させて矢印b方向に油回転ポンプで排気し、圧力計60で計測しながらガス圧力が200 Torrで一定になるように調節する。ステップモーター62で陰極炭素棒56を矢印c方向に微動させ、電流計64で放電電流が一定になるまで電極間距離を微調整する。一例として、直流電圧が26Vで電流が70Aのときに、炭素棒54、56間にアーク放電が始まり、陽極炭素棒54から炭素原子が放出されて陰極炭素棒56の対向面に堆積し、陽極は次第に消耗してゆく。

【0004】 図12はアークプラズマの陰極炭素棒56付近の模式図である。領域111はアークプラズマ領域で、炭素イオンiと電子eがプラズマ状態で混在して陽光柱を形成している。領域11はプレシース領域と呼ばれ、陰極から飛び出た熱電子eの衝突により中性炭素原子nがイオンiと電子eに解離する領域で、平均自由行程位の厚みを有している。領域1はシース領域と呼ばれ、炭素イオンiが陰極付近をデバイ距離位の厚みで取り巻き、中性原子化しながら陰極に堆積してゆく。従って、陽極は次第に消耗し、陰極に堆積物が成長するのである。

【0005】 図13は陽極炭素棒54と陰極炭素棒56の拡大図である。陽極炭素棒54の先端表面は放電で消耗するために荒くなっており、他方、陰極炭素棒56の先端には堆積物66が成長している。この堆積物66は同心円状に二層に分離している。周辺堆積物68は灰色で金属光沢を有する堅いガラス状のグラファイトからなり、中心堆積物70は脆い黒色物質で、この中にカーボンナノチューブ(CNT)が含まれている。カーボンナ

ノチューブ以外にカーボンナノ粒子 (CP) 等のカーボン物質が含まれ、中心部分 70 の構成物質をカーボン物質混合物と呼ぶことにする。

【0006】カーボンナノチューブ (CNT) は、直径が数 nm ～数十 nm で長さが数  $\mu$  m の擬一次元的構造を有する円筒状物質であり、透過型電子顕微鏡写真から図 14 に示すような各種の形状をしていることが分かった。(a) は先端が多面体で閉じており、(b) は先端が開いており、(c) は先端が円錐形で閉じており、

(d) は先端がくちばし形で閉じている。この他に半ドーナツ型のものが存在することも知られている。このような形状をしているために、中心軸方向や半径方向の剛性も強く、他の炭素同素体と同様に化学的・熱的に極めて安定である。

【0007】カーボンナノチューブの原子配列は、グラフアイトシートをずらして丸めたラセン構造を持つ円筒であることが分かってきた。CNT の円筒の端面を閉じるためには、五員環を 6 個ずつ入れればよいことが分かる。図 14 のように先端形状が多様であるのは、五員環の配置の仕方が多様であることを示している。図 15 はカーボンナノチューブの先端構造の一例を示しており、五員環の周りに六員環が配置されることによって平面から曲面に変化し、先端が開いた構造になっている。丸は炭素原子で、実線部分が表側を示し、点線部分が裏側に対応している。五員環の配置方式には各種あるため、先端構造の多様性が出現する。

#### 【0008】

【発明が解決しようとする課題】カーボンナノチューブは上述したように擬一次元構造を有するので、剛性が高くしかも電子的特性が極めて良好である。この剛性や電子的特性を利用してカーボンナノチューブを走査型トンネル顕微鏡 (STM) の探針として活用するアイデアや、電子エミッターに活用するアイデア等が提案されている。ところが、カーボンナノチューブは他のカーボン同素体と混在することなく単体で作ることが現在の所極めて困難で、直流アーク放電法でもカーボンナノ粒子 (CP) 等の他のカーボン物質と混在しているのが常である。カーボンナノチューブは溶媒に不溶でしかも蒸発しないことから、カーボンナノチューブの選別やハンドリングは極めて困難である。従って、これらのカーボン物質混合物からカーボンナノチューブを選択的に選別する方法、即ちカーボンナノチューブの精製方法を早急に確立することが要請されている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を達成するためになされたものであり、本発明に係るカーボンナノチューブ精製方法は、カーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物を泳動液中に分散させて分散泳動液を形成する第 1 工程と、この分散泳動液を供給して電圧を印加した電極間に分散泳動液を流動させる第 2 工程

と、この流動中にカーボン物質を電極間方向に電気泳動させてカーボンナノチューブを他のカーボン物質と電気的に分離配位させる第 3 工程と、カーボンナノチューブが集中する位置からカーボンナノチューブを選別回収する第 4 工程から構成される点に特徴を有する。

【0010】電圧としては直流電圧と交流電圧を利用でき、特に交流電圧を印可する場合には、電極間に不均一電場を形成するように電極を配置する。また、分散泳動液を供給するときに、カーボン物質混合物を加えていない純粋泳動液を同時に供給することもできる。

【0011】具体的な直流電気泳動精製装置としては、泳動液を充填した電気泳動を生起させる本体容器と、この本体容器の対向する面に配置された電極と、この電極の一方を陽極に他方を陰極に印加する直流電源と、また本体容器内にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液を供給して電極間において分散泳動液を一方向に流動させる分散泳動液供給手段と、分散泳動液の出口側でカーボンナノチューブが集中する位置に設けられた回収手段とから構成する。

【0012】交直両用電気泳動精製装置としては、泳動液を充填した電気泳動を生起させる筒状本体容器と、この筒状本体容器の中心軸位置に設けられた中心軸電極と、この中心軸電極を取り囲むように配置された筒状電極と、この中心軸電極と筒状電極に直流電圧または交流電圧を印加する電源と、筒状本体容器内にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液を供給して電極間において分散泳動液を軸方向に流動させる分散泳動液供給手段と、分散泳動液の出口側でカーボンナノチューブが集中する位置に設けられた回収手段とから構成する。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明者等は、アーク放電法などにより得られるカーボン物質混合物からカーボンナノチューブを精製する方法を鋭意研究した結果、電気泳動法によりカーボンナノチューブとカーボンナノ粒子が分離できることを見だし、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

【0014】本発明で精製の原料となるカーボン物質混合物は、例えばアーク放電法によって生成される陰極堆積物のうち黒色の中心堆積物である。この中心堆積物の中には、カーボンナノチューブ (CNT) とカーボンナノ粒子 (CP) が混在していることが走査型電子顕微鏡で確認されている。また、アーク放電法は通常の真空装置で炭素蒸着を行う場合に利用される極めて汎用性の高い方法で、カーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物の量産に適している。しかもこれらのカーボン物質混合物は従来は廃棄されていた不要物であり、この不要物を原料として CNT を選別回収する本発明の意義が理解できるであろう。

【0015】アーク放電法を改良して陽極中に触媒金属を混入させると、単層のカーボンナノチューブが得られ

る。またアーク放電法以外でも、ニッケルやコバルト等の触媒金属微粒子を基材としたCVD法でもカーボンナノチューブが合成できる。更に、触媒金属を混入させたグラファイトに高温下で高出力レーザー光を照射すると単層カーボンナノチューブが合成できることも分かっている。本発明では、これらのカーボンナノチューブを含んだカーボン物質混合物もアーク放電法による場合と同様に精製原料として利用することができる。

【0016】発明者等の研究によれば、中心堆積物中におけるカーボンナノチューブの密度を増加させるためには次の3条件が重要である。第1条件はチャンバ内のガス（例えばヘリウムガス）の圧力を高くすることで、カーボンナノチューブの数密度が増大すると共にその直径が大きくなる。150 TorrではCPが高密度に存在するが、200 TorrになるとCNT密度が増大し、その長さも長くなる。300 TorrになるとCNT密度が急増し、しかも直径が大きくなって円筒が太くなる。第2条件はアーク放電が安定しており、陰極炭素棒の温度を低く維持することである。このためには陰極炭素棒を水冷などで冷却させればよい。第3条件は放電電流密度を小さくすることである。この電流密度を大きくすると、グラファイト状炭素やCPの量が増加し、また生成されるCNTの長さが1  $\mu$ m未満と短くなり、しかも細くなってくるということが分かっている。

【0017】以上のようにして得られたCNT密度の高いカーボン物質混合物を収集して精製すべき原料物質とした。このカーボン物質混合物を溶媒中にきめ細かく分散させるために超音波分散し、その後遠心分離して上澄み液のみを取り出した。CNTやCP等が融合して大きくなったカーボン物質はこの遠心分離によって除去でき、上澄み液中にはCNTやCPの一個一個が単体で混在していると考えることができる。このように精細に分散させることによって、単一のCNTを効率よく回収できるようになる。

【0018】前記溶媒としてはカーボン物質混合物を分散でき、カーボン物質混合物がその液中で電気泳動するものなら何でも利用できる。即ち、溶媒は分散液であると同時に泳動液でもある。この溶媒としては、水性溶媒や有機溶媒あるいはそれらの混合溶媒が利用でき、例えば水、酸性溶液、アルカリ性溶液、アルコール、エーテル、石油エーテル、ベンゼン、酢酸エチル、クロロホルム等公知の溶媒が利用できる。より具体的には、イソプロピルアルコール（IPA）、エチルアルコール、アセトン、トルエン等の汎用の有機溶媒が利用できる。例として、IPAの場合には電気泳動のイオン種としてカルボキシル基が考慮されている。このように、溶媒としてはカーボン物質混合物の電気泳動性能や分散性能、分散の安定性や安全性等を総合的に考慮して選択すればよい。

【0019】まず、直流電気泳動性能を評価するため

に、図1に示す直流電気泳動装置2を使って試験した。カーボン物質混合物をイソプロピルアルコールに超音波分散した後、遠心分離をしてその上澄み液を分散泳動液4とする。この分散泳動液4を容器6の中に満たし、その一組の対向面に電極を配設する。直流電源8により一方を陽極10に、他方を陰極12に印加する。この実験では電場（電界強度）は2250 V/cmであった。分散泳動液4の中には、肉眼には見えないが極めて小さなカーボンナノチューブ（CNT）とカーボンナノ粒子

（CP）が無数に存在する。本装置では、両電極間に均一電場を形成しているが、不均一電場を形成しても直流電気泳動装置として利用できる。不均一電場では泳動速度が一定でないだけで、電気泳動が可能だからである。

【0020】図2はCNTとCPが電気泳動した状態の走査型電子顕微鏡写真のスケッチである。CNTとCPが陰極12に偏って泳動しているのが分かる。また陰極12から陽極10に向かって枝状の連なりが見られる。この枝状の連なりはCNTが相互に縦方向に連続したもので、電界方向dと平行に配向していることが理解できる。この配向は、静止した溶媒中を棒状のものが一定方向に運動するとき、最も抵抗の少ない方向をとるために起こる現象である。このように、CNTとCPが電気泳動現象を示したことから、これらの粒子がコロイド粒子としてIPA中に分散していることが分かる。

【0021】CNTとCPが陰極側に偏った泳動を見せたことから、コロイド粒子の界面には、図3で示すような電荷が分布していると考えられる。コロイド粒子14の表面は+電荷を有するため、その表面電位は $\Psi$ である。この+電荷は溶媒中の-電荷を吸引し、その境界面hがシュテルン面（厚み： $\delta$ ）と呼ばれている。しかし、その外側のイオンは熱運動の影響によって+イオンもコロイド粒子に接近する。通常、コロイド粒子が溶媒中を移動するとき、コロイド粒子と一体に運動する溶媒境界面fをずれ面と呼ぶ。このずれ面fより内側の電荷の和が電気泳動に感応するコロイド粒子の有効電荷となる。このずれ面fの電位を $\zeta$ （ツェータ）電位と云い、コロイド粒子の表面状態と溶媒の性質によって決まる定数である。又、コロイド粒子14の+電荷が溶媒の電荷によって遮蔽される長さをデバイ距離 $\lambda$ といい、遮蔽面gによって表される。この遮蔽面gより外側（ $r > \delta + \lambda$ ）では熱運動が主体となり、正負イオンがボルツマン分布している領域である。

【0022】CNTとCPの直流電気泳動の観察から、CNTの電気泳動移動度がCPのそれより大きいことが分かった。つまり、CNTがCPより早く陰極に到達するのである。一般に、電気泳動速度Vは電界強度Eに比例することが分かっているから、この電気泳動移動度 $\mu$ はV/Eで与えられる。つまり、単位電場当りの速度増分を意味しているから、CNTとCPの $\mu$ 値が違っていると、時間経過に従って、CNTとCPが相互に電界方向に分

離してゆくことになる。

【0023】CNTとCPが電極間で分離すると、両者を選別回収することが可能となる。CNTとCPは肉眼で観察できないが、両者は正負の電極間で異なる位置に存在しているから、泳動液を泳動方向と直交方向に、例えば重力方向に流動させたとすると、コロイド粒子は重力方向に流動しながら電極間を泳動する。コロイド粒子が電極の下面に到達したときに、電極間の複数位置で泳動液を回収すると、各位置毎に集中した特定形状のコロイド粒子を選別的に回収することができる。流動方向は泳動方向と直交しておればよく、重力方向でなくてもよい。泳動液を流動させない場合には、図2のように、CNTもCPも混合状態で陰極に到達するから、CNTとCPの分離回収が困難になる。しかし、流動させた場合にはCNTとCPの分離回収を行うことができる。一段の分離回収ではCNTとCPが多少混在するが、二段階、三段目と繰り返す中で、高純度でCNTを選別的に回収できる。

【0024】実験から得られた電気泳動移動度の相違を理論的に検討してみた。球形粒子と棒状粒子が同じ電位を持つと仮定して、ヘンリーの電気泳動方程式を解いてみた。ある条件を満たすと、電気泳動移動度 $\mu$ に1.5倍程度の差異がでることが分かった。その条件とは、棒状粒子が電界に平行に配向し、球形粒子の $\kappa a$ 積の値が1.0以下であることである。 $\kappa$ はデバイ長さ $\lambda$ の逆数であり、 $a$ は球形粒子の半径である。カーボンナノ粒子の半径は10~100nmであり、 $\kappa$ は1/200nm程度だから、 $\kappa a < 1.0$ を十分に満足していることが分かる。このように、実験的にも理論的にもCNTとCPの電気泳動移動度に違いがあることが証明され、両者の分離が可能となった。

【0025】次に、交流電気泳動性能を評価するために、図4に示す交流電気泳動装置16を使って試験した。カーボン物質混合物をイソプロピルアルコールに超音波分散した後、遠心分離をしてその上澄み液を分散泳動液4とする。この分散泳動液4を筒状本体容器18の中に満たす。この容器18の外周または内周に筒状電極20を配設し、中心軸位置に中心軸電極22を配置する。前記筒状本体容器18自体を筒状電極として利用してもよい。交流電源24を設けて筒状電極20と中心軸電極22に交流電圧を印加する。

【0026】この装置16において、筒状電極20と中心軸電極22から構成したのは、両電極間に不均一電場を形成するためである。交流電圧の印加により、中心軸電極22から筒状電極20の円周に向かって放射状に電気力線が流れ、電気力線密度(電場)が中心から離れるにしたがって次第に小さくなってゆく。つまり、電気力線の間隔が両電極間において不均一になるように電極を配置すればよく、中心軸電極と筒状電極に限られるものではない。不均一電場を形成した本装置は交流電源用に

構成されているが、直流電源を接続した場合には不均一電場であっても陰極側にコロイド粒子を泳動でき、直流電気泳動装置としても利用できる。

【0027】交流電源24により電場が約2250V/cmで周波数が100Hzと10MHzの交流電圧を、両電極間に印加した。各々の周波数における電気泳動のスケッチを図5に示す。矢印 $i$ 方向は電界の方向であり、図の上方は電極20および電極22付近を示し、下方は両電極間の中間位置を示す。100Hzでは電極付近にコロイド粒子が集中し、中間位置にはコロイド粒子はほとんど見られない。しかも電極付近ではCNTとCPが共存して両者の分離は難しい。これに対し10MHzでは、電極近傍にCNTが集中しCPは中間位置に集中することが分かった。この結果は、高周波を用いればCNTとCPを分離できることを意味している。

【0028】電気泳動の周波数依存性の詳細を検討した。図6は電極近傍におけるCNTの全粒子に対する割合の周波数依存性を示す。CNT/(CNT+CP)の値は周波数が10kHzを越えると高くなり、5~10MHz付近で30%にまで達する。従って、高周波を印加すればCNTとCPの分離が極めて容易になることを意味する。

【0029】また、CNTの電界方向 $i$ からのずれ角度(配向角度)について検討した。1200本のCNTについて、配向角度の平均値を0度としてその標準偏差の周波数依存性を図7に示す。10kHzを越えると標準偏差は急激に小さくなり、5~10MHzでは標準偏差は16度程度にまで落ちる。電界方向への平行性が極めて高くなるのである。図8は周波数を無視して配向角度の標準偏差のCNTの長さに対する依存性を示した片対数グラフである。CNTの長さの増加に伴って配向角度の標準偏差が指数関数的に小さくなることを示す。つまり、CNTの長さが長くなるほどより電界方向に配向することを意味する。

【0030】以上のような周波数依存性の理由を考察する。交流泳動現象では、コロイド粒子に誘起された電荷とこれを取り囲む吸着イオン胞の全体でその挙動を考える必要がある。低周波領域では、電界によって吸着イオン胞がコロイド粒子に対して相対的にシフトすることにより分極が生じて双極子が形成される。この双極子が不均一電場に感应して移動するのである。これらの移動は粒子からみて近い方の電極に向かう。イソプロピルアルコール中のカルボキシル基をイオンと想定すると、その移動度は約 $10^{-4} \sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と見積ることができる。イオンの運動が追従できる周波数は1kHz程度である。これを越えた高周波領域では、吸着イオン胞の変移は無視でき、コロイド粒子内部の分極のみが誘起され、この双極子が不均一電場を感じて電気泳動することになる。つまり、低周波では吸着イオン胞の変移を伴うのでコロイド粒子の形状の差異の影響は小さいが、

高周波では形状の差異が直接効いてくることになる。その臨界値が10kHz程度だと考えられる。

【0031】以上をまとめると、カーボンナノチューブ(CNT)は電極の近傍に泳動して電界に対して平行に配向する。電界の周波数が高いほど、またCNTの長さが長いほど電界方向への配向度が向上する。電極近傍におけるCNTの存在比率は周波数の増加にともなって向上する。特に、CNTやCPは不均一電場によって泳動するが、その移動方向はコロイド粒子から見て近い方の電極に向かう性質を有する。

【0032】図4の装置では分散泳動液を流動させていないから、CNTを選択的に回収するのは困難である。これを回収するためには直流電気泳動と同様に、分散泳動液を両電極間に流動させる必要がある。この流動中にCNTとCPを電気的に分離し、しかも電極の終端付近で各粒子の集中位置に回収容器を配設しておけば、CNTとCPが選択的に容器内に連続的に選別回収することができる。また一端から分散泳動液を連続的に供給し、他端から選別回収を連続的に行えば、CNTの選別回収を工業的に量産化することができる。

【0033】

【実施例】<実施例1>

〔直流電気泳動精製装置〕図9は直流電気泳動精製装置26の簡易斜視図であり、図1と同一部分には同一番号を付して説明する。泳動液を充填した本体容器6の一組の対向面に電極を取り付け、直流電源8により一方を陽極10に、他方を陰極12とする。本体容器6の上部には注入器28があり、この注入器28に分散泳動液供給手段30と純粋泳動液供給手段32が連結されている。分散泳動液供給手段30からは矢印j方向にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液が分散注入室34に注入され、その後容器6内に供給される。また純粋泳動液供給手段32からは矢印k方向に純粋の泳動液が純粋注入室36を介して容器6に供給される。

【0034】本体容器6の下部にはカーボンナノチューブの回収手段38が配設され、この回収手段38は電極間方向(電気泳動方向)に複数並設した吸込室38aと回収容器38bから構成される。分散泳動液は容器6の中央に供給され、同時に供給される純粋泳動液と混合されながら下方に流動してゆく。純粋泳動液はコロイド粒子の濃度調整と流量調整のために供給される。しかし、分散泳動液のみで濃度調整と流量調整ができる場合には純粋泳動液を供給しないこともある。流動中に電極10・12間で電気泳動して、CNTがCPと分離しながら電極間に移動する。CNTが陰極12に到達する前に、CNTは容器6の下端に到達し、その位置にある吸込室38aを介して回収容器38bに回収されてゆく。従って、同一の回収容器38bにはほぼ同一形状のCNTが回収されることになり、CNT自体の長さに応じて選別回収が可能になる。CNTの中にCPが混在する場合に

は、この回収された分散泳動液をさらに原料として供給し、2段目の精製を行う。必要があれば更に多段にして精製純度を高めることができる。

【0035】実施例2

〔交直両用電気泳動精製装置〕図10は交直両用電気泳動精製装置40の簡易斜視図であり、図4および図9と同一部分には同一番号を付して説明する。泳動液を充填した筒状本体容器18の外周には筒状電極20を配設し、中心軸位置には中心軸電極22を設けている。中心軸電極22は接地し、筒状電極20には交流電源24を接続する。従って、両電極20、22間には交流電圧が印加される。容器18の上部には分散泳動液供給手段30と純粋泳動液供給手段32が連結されている。分散泳動液供給手段30からは矢印m方向にカーボン物質混合物を分散させた分散泳動液が容器18に供給され、純粋泳動液供給手段32からは矢印n方向に純粋の泳動液が容器18に供給される。この純粋泳動液の供給の理由は実施例1と同様であり、その説明を省略する。

【0036】容器18の下部にはカーボンナノチューブの回収手段42が配置されている。この回収手段42は周辺位置に配置された周辺回収手段44およびバルブ44aと中心位置に配置された中心回収手段46およびバルブ46aとから構成されている。分散泳動液は容器18の周辺に供給され、同時に中央に供給される純粋泳動液と混合されながら下方に流動してゆく。流動中に電極20・22間で電気泳動し、高周波電圧によりCNTが電極近傍に集中し、CPは電極間の中間部に集中するようになる。従って、CNTとCPが分離されて容器18の下端に到達し、CNTが周辺および中心回収手段44、46により矢印p方向に選別回収されることになる。

【0037】回収流量は分散泳動液と純粋泳動液の流入流量に等しく、この流量調整によって回収効率を適宜可変できる。回収されたCNTには多少のCPも含まれているから、この回収された泳動液を分散泳動液として第2段目の選別装置に導入すれば、CNTの単離効率を増大化できる。もちろん更に多段化を図ることも自在にできる。得られたCNTは泳動液に分散しているから、この中からCNTを取り出すためには、高速の遠心分離装置で濃縮したり、溶媒の蒸発により乾燥化して取り出すこともできる。

【0038】第2実施例では交流電源を用いたが、直流電源を使用することもできる。中心軸電極22と筒状電極20間には中心部分で強く周辺部分で弱い不均一電場が形成される。交流電圧の場合にはこの不均一電場によりコロイド粒子の双極子が近い方の電極に電界移動させられる。直流電源の場合でも不均一電場の状況は変わらないが、直流電源ではあくまでコロイド粒子は陰極に集中し、従ってCNTは陰極へと電気泳動することになる。

【0039】本発明は上記実施例に限定されるものではなく、本発明の技術的思想に逸脱しない範囲における種々の変形例・設計変更等が本発明の技術的範囲内に包含されるものである。

#### 【0040】

【発明の効果】本発明は上記詳述したように、電気泳動法によりカーボン物質混合物からカーボンナノチューブを容易に選別することができる。カーボンナノチューブを含むカーボン物質混合物はアーク放電法等により日々大量に製造されており、しかもこれらのカーボン物質混合物は不要物として廃棄されていたものである。本発明はこの廃棄物であるカーボン物質混合物から、走査型トンネル顕微鏡（STM）の探針や電子エミッター素子等に利用できるカーボンナノチューブを選別回収するものであり、無料の原料から電気泳動法によってカーボンナノチューブを大量生産することが出来る。従って、安価で効率性の高い産業上極めて有益なカーボンナノチューブ精製方法およびその装置を実現したものである。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は直流電気泳動装置の概略構成図である。  
 【図2】図2はカーボンナノチューブとカーボンナノ粒子が電気泳動した状態の走査型電子顕微鏡写真のスケッチである。

【図3】図3はコロイド粒子の界面の電荷分布図および電位分布図である。

【図4】図4は交流電気泳動装置の概略構成図である。

【図5】図5はカーボンナノチューブとカーボンナノ粒子が2種の交流周波数により電気泳動した状態の走査型電子顕微鏡写真のスケッチである。

【図6】図6は電極近傍におけるカーボンナノチューブの全粒子に対する割合の周波数依存性を示す特性図である。

【図7】図7はカーボンナノチューブの配向角度の標準偏差の周波数依存性を示す特性図である。

【図8】図8はカーボンナノチューブの配向角度の標準偏差のカーボンナノチューブ長さ依存性を示した片対数グラフである。

【図9】図9は直流電気泳動精製装置の簡易斜視図である。

【図10】図10は交直両用電気泳動精製装置の簡易斜視図である。

【図11】図11は直流アーク放電法の構成図である。

【図12】図12はアークプラズマの陰極炭素棒付近の模式図である。

【図13】図13は陽極炭素棒と陰極炭素棒の拡大図である。

【図14】図14はカーボンナノチューブの各種の先端形状の模式図である。

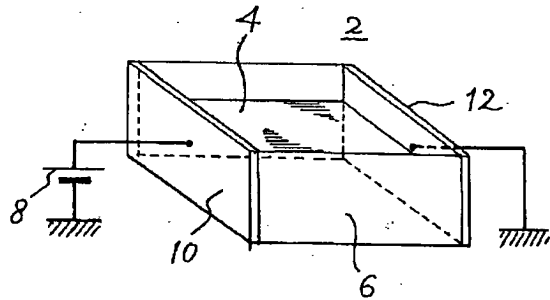
【図15】図15はカーボンナノチューブの原子配列の一例であり、五員環と六員環の配列を示す。

#### 【符号の説明】

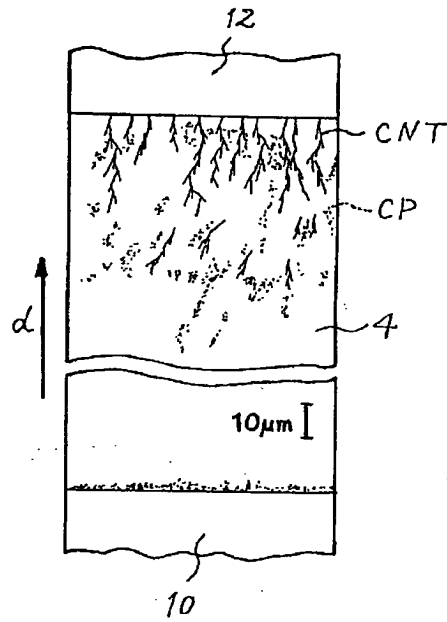
- 2 直流電気泳動装置
- 4 分散泳動液
- 6 本体容器
- 8 直流電源
- 10 陽極
- 12 陰極
- 14 コロイド粒子
- 16 交流電気泳動装置
- 18 筒状本体容器
- 20 筒状電極
- 22 中心軸電極
- 24 交流電源
- 26 直流電気泳動精製装置
- 28 注入器
- 30 分散泳動液供給手段
- 32 純粹泳動液供給手段
- 34 分散注入室
- 36 純粹注入室
- 38 回収手段
- 38 a 吸込室
- 38 b 回収容器
- 40 交直両用電気泳動精製装置
- 42 回収手段
- 44 周辺回収手段
- 44 a バルブ
- 46 中心回収手段
- 46 a バルブ
- 52 チャンバ
- 54 陽極炭素棒
- 56 陰極炭素棒
- 58 直流電源
- 60 圧力計
- 62 ステッピングモータ
- 64 電流計
- 66 堆積物
- 68 周辺堆積物
- 70 中心堆積物



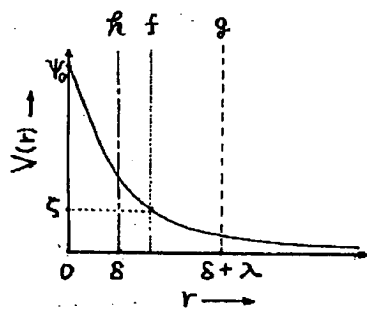
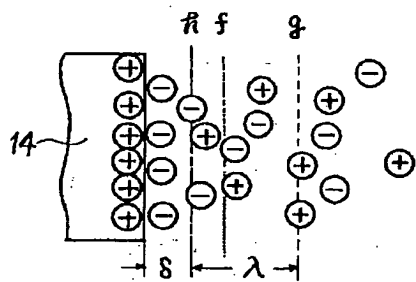
【図1】



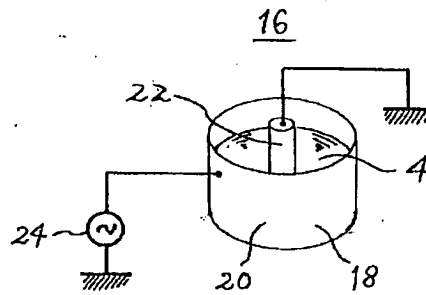
【図2】



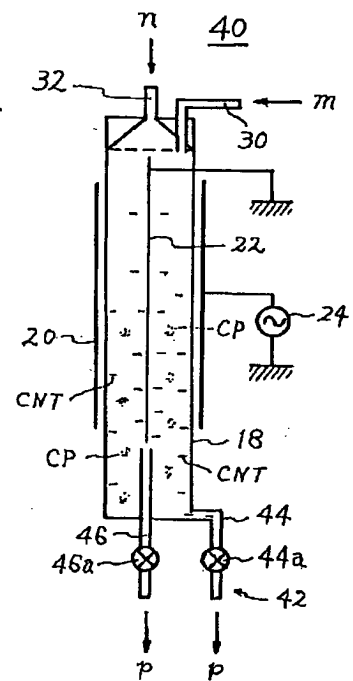
【図3】



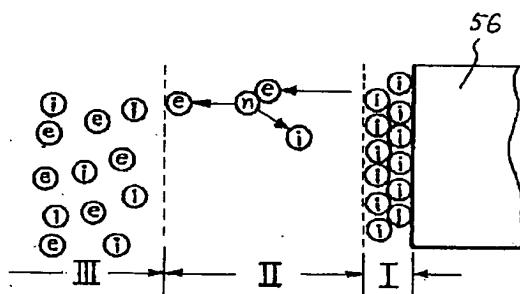
【図4】



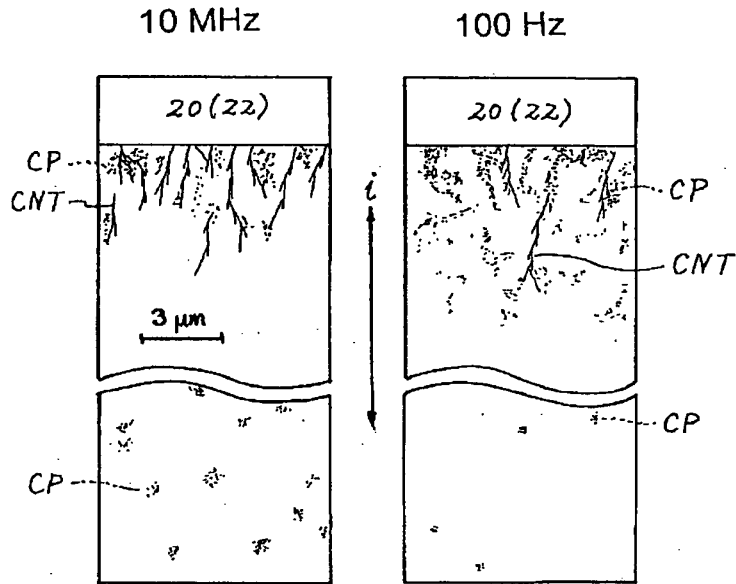
【図10】



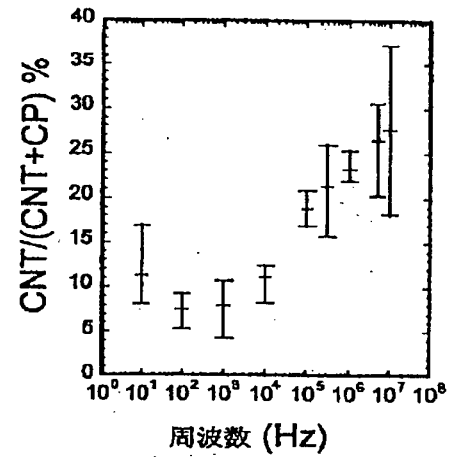
【図12】



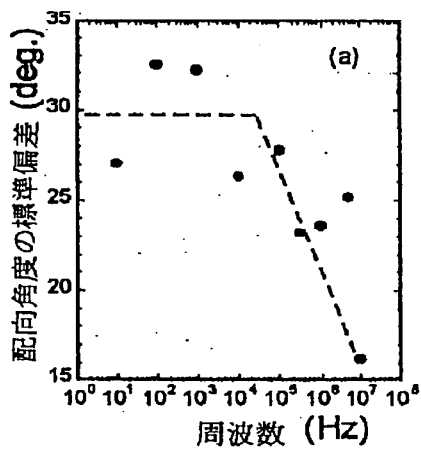
【図5】



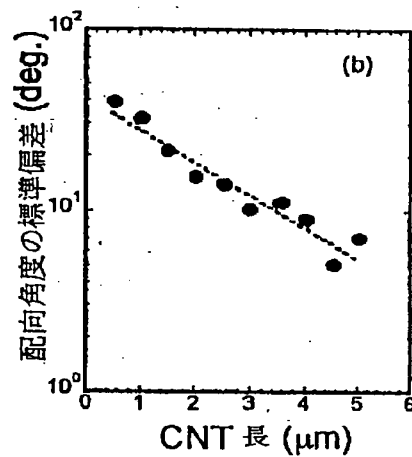
【図6】



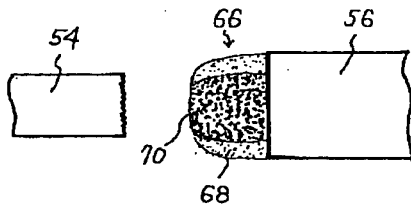
【図7】



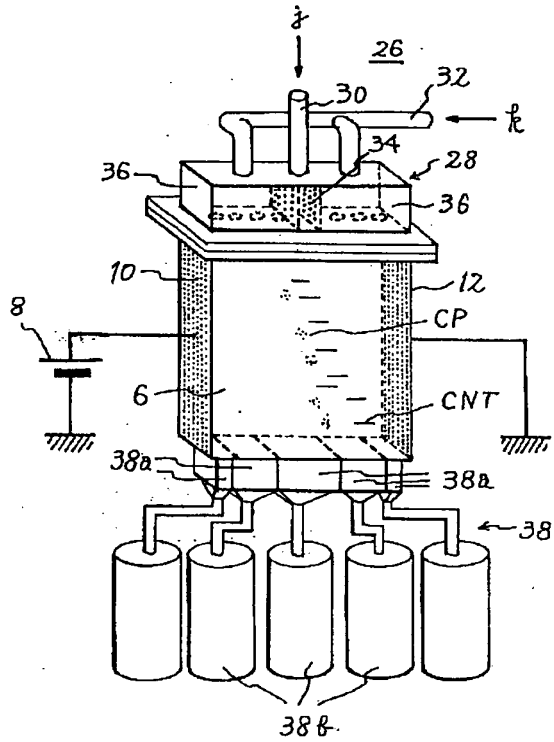
【図8】



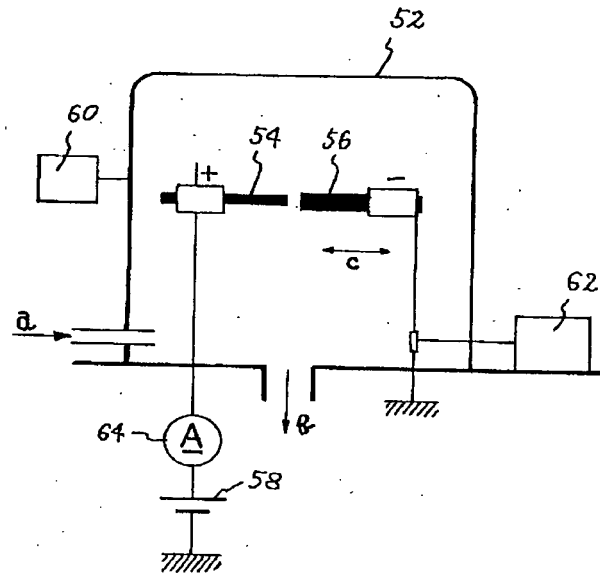
【図13】



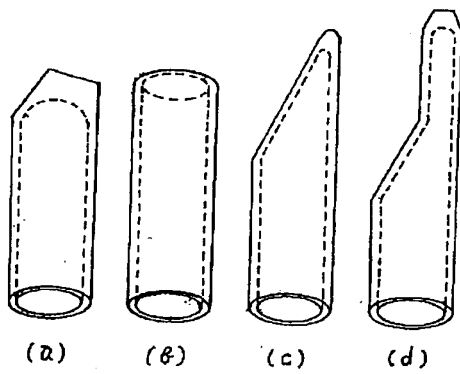
【図9】



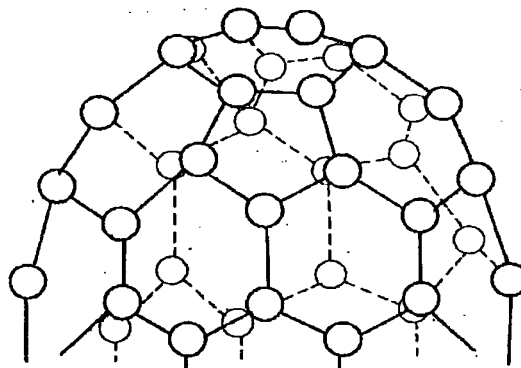
【図11】



【図14】



【図15】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**